

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-370103

(43)Date of publication of application : 22.12.1992

(51)Int.Cl.

C08F 10/00

C08F 4/658

(21)Application number : 03-146177

(71)Applicant : TONEN CORP

(22)Date of filing : 18.06.1991

(72)Inventor : -SAITO HIROO
ISHIHARA TAKESHI
UEKI SATOSHI
IMANISHI KUNIIKO
TAKI NORIYUKI
AOKI TOMOKO

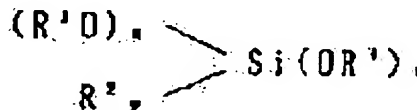
(54) PRODUCTION OF POLYPROPYLENE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title polymer having excellent processing properties and high rigidity without reducing catalytic activity by using a polymerization catalyst consisting of a solid component comprising Mg, Ti, a halogen and an electron donor, an organometallic compound and a specific organosilicon compound.

CONSTITUTION: Propylene is polymerized in a multiple stage in the presence of a polymerization catalyst consisting of (A) a solid catalyst component comprising magnesium, titanium, a halogen and an electron donor as essential components, (B) an organometallic compound and (C) an organosilicon compound shown by the formula (R¹ is 3-10C aliphatic or alicyclic hydrocarbon; R² is 1-10C aliphatic or alicyclic hydrocarbon, etc.; R³ is methyl or ethyl; x is 1 or 2; y is 0 or 1; z is 2-3; x+y+z=4)

in such a way that melt flow rates of polypropylene component formed at each stage are 0.0001g/10 minutes-10g/10 minutes at a stage of forming the highest molecular weight component and 10g/10 minutes-1,000g/10 minutes at a stage of forming the lowest molecular weight component and the melt flow rates of the polymer formed at each stage are different to give the objective polymer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-370103

(43) 公開日 平成4年(1992)12月22日

(51) Int.Cl.⁹

C 0 8 F 10/00

4/658

識別記号

M F G

庁内整理番号

9053-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平3-146177

(22) 出願日

平成3年(1991)6月18日

(71) 出願人 390022998

東燃株式会社

東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

(72) 発明者 斉藤 博夫

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号

東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 石原 毅

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号

東燃株式会社総合研究所内

(72) 発明者 植木 ▲聡▼

埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号

東燃株式会社総合研究所内

(74) 復代理人 弁理士 内田 明 (外3名)

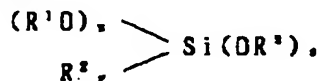
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレンの製造方法

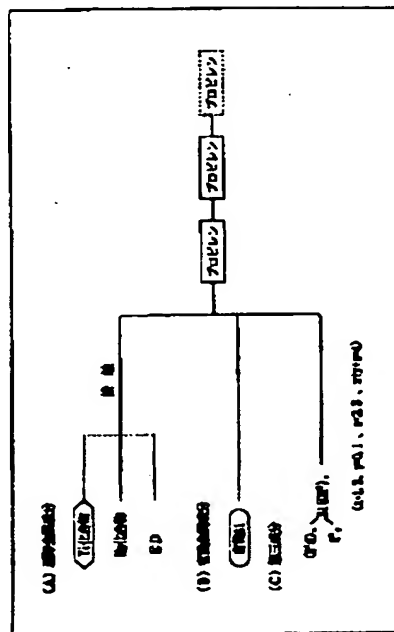
(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 触媒活性の低下が少なく、加工性が良好で、かつ高剛性のポリプロピレンを得る方法を提供する。

【構成】 下記1)～3)からなる重合触媒を用いて、かつ各段階において得られるポリマーのメルトフローレートを減らすことからなるポリプロピレンの多段重合方法。1) マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与性化合物を必須とする固体触媒成分、2) 有機金属化合物及び3) 一般式



〔R¹ は脂肪族又は脂環式炭化水素基、R² はR¹ 又はOR⁴、R³ はメチル又はエチル、xは1又は2、yは0又は1、zは2又は3〕で表わされる有機珪素化合物 (例えば (i-PrO)₂Si(OMe)₂、(t-BuO)MeSi(OMe)₂、(t-BuO)t-BuSi(OMe)₂ など)。

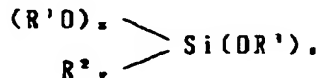


【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与性化合物を必須成分とする固体触媒成分、

(B) 有機金属化合物及び (C) 一般式

【化1】



【但し、 R^1 は炭素数3～10個の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基、 R^2 は炭素数1～10個の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は R^4O 、 R^3 はメチル基若しくはエチル基であり、 x は1若しくは2、 y は0若しくは1、 z は2若しくは3、 $x+y+z=4$ 、 R^4 は R^1 と同意義である。】の有機珪素化合物とからなる重合触媒の存在下、プロピレンを多段階で重合することからなり、各段階において生成するポリプロピレン成分のメルトフローレート (MFR) を、最も高分子量の成分を生成する段階では0.0001g/10分～10g/10分未満、最も低分子量の成分を生成する段階では10g/10分～1000g/10分の範囲内とし、かつ各段階において生成するポリプロピレンのMFRを異なるものとするところからなるポリプロピレンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、ポリプロピレンの製造方法に関し、より詳しくは、特定の重合触媒を用いて、プロピレンを単独で多段階にて重合し、加工性と剛性に優れたポリプロピレンを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 マグネシウム、チタン、塩素及び電子供与性化合物を含有する触媒成分を用いてポリ α -オレフィンを製造する場合、有機アルミニウム化合物と共にSi-O-C結合を有する、或いは一般式 $Si(R^1)_3(R^2)_n$ (OR^3)_{4-n} ($n=0\sim2$) で表わされる有機珪素化合物を用いると、生成するポリマーの立体規則性が向上することが知られている (例えば、特開昭54-94690号、同56-36203号、同57-63310号、同58-83016号、同62-11705号等公報)。

【0003】 しかしながら、立体規則性の向上に反して、重合活性が有機珪素化合物を用いない場合に比べ半分以下に低下することがあり、立体規則性の向上と、重合活性の低下の両者は、有機珪素化合物の種類に依存する。一方、重合方法に関しては、ポリマーの物性バランスを改良するなど、付加価値を高めることを目的として、重合を多段階に分けて行う多段階重合方法が知られている。この方法は、最初の段階での重合終了後、使用した触媒が未だ活性を有する状態であるうちに引き続き次の段階の重合を行わせるものであり、エチレン-プロピレンブロック共重合体の製造等に用いられている。さ

らにこの方法をプロピレンの単独重合に利用し、プロピレンの単独多段階重合を行うことにより、加工性に優れたポリプロピレンを得ることも知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら上記の多段階重合方法では、後段になるほど触媒の活性が低下し、あまり重合をしなくなるという問題があった。前述したように、従来の有機珪素化合物を用いた場合には、最初の重合段階においてすでに活性が低下してしまい、後段ではほとんど重合しないといった問題が生じることもあった。さらに、従来のプロピレンの単独多段階重合方法で得られたポリプロピレンは、加工性は改良されたものの、剛性に関しては未だ不十分であった。本発明は、プロピレンの単独多段階重合により加工性のよいポリプロピレンを得るに際して、後段でも触媒の失活が著しく少なく、かつ高剛性のポリプロピレンを得る方法を提供することを目的とする。

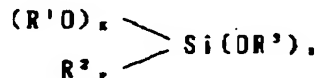
【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意研究を行った結果、特定の重合触媒を用いてプロピレンの多段階重合を行うことにより、本発明の目的が達成し得ることを見出して本発明を完成した。

【0006】 発明の要旨

すなわち、本発明の要旨は、(A) マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与性化合物を必須成分とする固体触媒成分、(B) 有機金属化合物及び (C) 一般式

【化2】



【但し、 R^1 は炭素数3～10個の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基、 R^2 は炭素数1～10個の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は R^4O 、 R^3 はメチル基若しくはエチル基であり、 x は1若しくは2、 y は0若しくは1、 z は2若しくは3、 $x+y+z=4$ 、 R^4 は R^1 と同意義である。】の有機珪素化合物とからなる重合触媒の存在下、プロピレンを多段階で重合することからなり、各段階において生成するポリプロピレン成分のメルトフローレート (MFR) を、最も高分子量の成分を生成する段階では0.0001g/10分～10g/10分未満、最も低分子量の成分を生成する段階では10g/10分～1000g/10分の範囲内とし、かつ各段階において生成するポリプロピレンのMFRを異なるものとするところからなるポリプロピレンの製造方法にある。

【0007】 固体触媒成分

本発明で用いられる触媒 (以下本発明の触媒という) の一成分である固体触媒成分 (以下、成分Aという) は、マグネシウム、チタン、ハロゲン及び電子供与性化合物を必須成分とするが、このような成分は通常マグネシウ

ム化合物、チタン化合物及び電子供与性化合物、更に前記各化合物がハロゲンを有しない化合物の場合は、ハロゲン含有化合物を、それぞれ接触することにより調製される。

【0008】(1) マグネシウム化合物

マグネシウム化合物は、一般式 MgR^1R^2 で表わされる。式において、 R^1 及び R^2 は同一か異なる炭化水素基、OR基 (R は炭化水素基)、ハロゲン原子を示す。より詳細には、 R^1 及び R^2 の炭化水素基としては、炭素数1~20個のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルアルキル基が、OR基としては、 R が炭素数1~12個のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルアルキル基が、ハロゲン原子としては塩素、臭素、ヨウ素、弗素等である。

【0009】それら化合物の具体例を下記に示すが、化学式において、Me:メチル、Et:エチル、Pr:プロピル、Bu:ブチル、He:ヘキシル、Oct:オクチル、Ph:フェニル、cyHe:シクロヘキシルをそれぞれ示す。 $MgMe_2$ 、 $MgEt_2$ 、 $Mgi-Pr_2$ 、 $MgBu_2$ 、 $MgHe_2$ 、 $MgOct_2$ 、 $MgEtBu$ 、 $MgPh_2$ 、 $MgcyHe_2$ 、 $Mg(OMe)_2$ 、 $Mg(OEt)_2$ 、 $Mg(Obu)_2$ 、 $Mg(OHe)_2$ 、 $Mg(OOct)_2$ 、 $Mg(OPh)_2$ 、 $Mg(OcyHe)_2$ 、 $EtMgCl$ 、 $BuMgCl$ 、 $HeMgCl$ 、 $i-BuMgCl$ 、 $t-BuMgCl$ 、 $PhMgCl$ 、 $PhCH_2MgCl$ 、 $EtMgBr$ 、 $BuMgBr$ 、 $PhMgBr$ 、 $BuMgI$ 、 $EtMgCl$ 、 $BuOMgCl$ 、 $HeOMgCl$ 、 $PhOMgCl$ 、 $EtOMgBr$ 、 $BuOMgBr$ 、 $EtOMgI$ 、 $MgCl_2$ 、 $MgBr_2$ 、 MgI_2 。

【0010】上記マグネシウム化合物は、成分Aを調製する際に、金属マグネシウム又はその他のマグネシウム化合物から調製することも可能である。その一例として、金属マグネシウム、ハロゲン化炭化水素及び一般式 $X.M(OR)_n$ のアルコキシ基含有化合物〔式において、 X は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~20個の炭化水素基、 M は硼素、炭素、アルミニウム、珪素又は燐原子、 R は炭素数1~20個の炭化水素基、 m は M の原子価、 $m \geq n \geq 0$ を示す。〕を接触させる方法が挙げられる。該アルコキシ基含有化合物の一般式の X 及び R の炭化水素基としては、メチル(Me)、エチル(Et)、プロピル、(Pr)、 i -プロピル(i -Pr)、ブチル(Bu)、 i -ブチル(i -Bu)、ヘキシル(He)、オクチル(Oct)等のアルキル基、シクロヘキシル(cyHe)、メチルシクロヘキシル等のシクロアルキル基、アリル、プロベニル、ブテニル等のアルケニル基、フェニル(Ph)、トリル、キシリル基のアリール基、フェネチル、3-フェニルプロピル等のアルアルキル等が挙げられる。これらの中でも、特に炭素数1~10個のアルキル基が望ましい。以下、アルコ

キシ基含有化合物の具体例を挙げる。

【0011】①Mが炭素の場合の化合物

式 $C(OR)_4$ に含まれる $C(OMe)_4$ 、 $C(OEt)_4$ 、 $C(OPr)_4$ 、 $C(Obu)_4$ 、 $C(Oi-Bu)_4$ 、 $C(OHe)_4$ 、 $C(OOct)_4$ 、; 式 $XC(OR)_3$ に含まれる $HC(OMe)_3$ 、 $HC(OEt)_3$ 、 $HC(OPr)_3$ 、 $HC(Obu)_3$ 、 $HC(OHe)_3$ 、 $HC(OPh)_3$; $MeC(OMe)_3$ 、 $MeC(OEt)_3$ 、 $EtC(OMe)_3$ 、 $EtC(OEt)_3$ 、 $cyHeC(OEt)_3$ 、 $PhC(OMe)_3$ 、 $PhC(OEt)_3$ 、 $CH_2ClC(OEt)_3$ 、 $MeCHBrC(OEt)_3$ 、 $MeCHClC(OEt)_3$; $ClC(OMe)_3$ 、 $ClC(OEt)_3$ 、 $ClC(Oi-Bu)_3$ 、 $BrC(OEt)_3$; 式 $X_2C(OR)_2$ に含まれる $MeCH(OMe)_2$ 、 $MeCH(OEt)_2$ 、 $CH_2(OMe)_2$ 、 $CH_2(OEt)_2$ 、 $CH_2ClCH(OEt)_2$ 、 $CHCl_2CH(OEt)_2$ 、 $CCl_2CH(OEt)_2$ 、 $CH_2BrCH(OEt)_2$ 、 $PhCH(OEt)_2$ 。

【0012】②Mが珪素の場合の化合物

式 $Si(OR)_4$ に含まれる $Si(OMe)_4$ 、 $Si(OEt)_4$ 、 $Si(Obu)_4$ 、 $Si(Oi-Bu)_4$ 、 $Si(OHe)_4$ 、 $Si(OOct)_4$ 、 $Si(OPh)_4$; 式 $XSi(OR)_3$ に含まれる $HSi(OEt)_3$ 、 $HSi(Obu)_3$ 、 $HSi(OHe)_3$ 、 $HSi(OPh)_3$; $MeSi(OMe)_3$ 、 $MeSi(OEt)_3$ 、 $MeSi(Obu)_3$ 、 $EtSi(OEt)_3$ 、 $PhSi(OEt)_3$ 、 $EtSi(OPh)_3$; $ClSi(OMe)_3$ 、 $ClSi(OEt)_3$ 、 $ClSi(Obu)_3$ 、 $ClSi(OPh)_3$ 、 $BrSi(OEt)_3$; 式 $X_2Si(OR)_2$ に含まれる $Me_2Si(OMe)_2$ 、 $Me_2Si(OEt)_2$ 、 $Et_2Si(OEt)_2$; $MeClSi(OEt)_2$; $CHCl_2SiH(OEt)_2$; $CCl_2SiH(OEt)_2$; $MeBeSi(OEt)_2$; X_2SiOR に含まれる Me_3SiOMe 、 Me_3SiOEt 、 Me_3SiObu 、 Me_3SiOPh 、 Et_3SiOEt 、 Ph_3SiOEt 。

【0013】③Mが硼素の場合の化合物

式 $B(OR)_3$ に含まれる $B(OEt)_3$ 、 $B(Obu)_3$ 、 $B(OHe)_3$ 、 $B(OPh)_3$ 。

【0014】④Mがアルミニウムの場合の化合物

式 $Al(OR)_3$ に含まれる $Al(OMe)_3$ 、 $Al(OEt)_3$ 、 $Al(OPr)_3$ 、 $Al(Oi-Pr)_3$ 、 $Al(Obu)_3$ 、 $Al(Ot-Bu)_3$ 、 $Al(OHe)_3$ 、 $Al(OPh)_3$ 。

【0015】⑤Mが燐の場合の化合物

式 $P(OR)_3$ に含まれる $P(OMe)_3$ 、 $P(OEt)_3$ 、 $P(Obu)_3$ 、 $P(OHe)_3$ 、 $P(OPh)_3$ 。

h)。

【0016】更に、前記マグネシウム化合物は、周期表第II族又は第IIIa族金属(M)の有機化合物との錯体も使用することができる。該錯体は一般式 $MgR^1R^2 \cdot n(MR^3)$ で表わされる。該金属としては、アルミニウム、亜鉛、カルシウム等であり、 R^1 は炭素数1~12個のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルアルキル基である。又、mは金属Mの原子価を、nは0.1~1.0の数を示す。 MR^3 で表わされる化合物の具体例としては、 $AlMe_3$ 、 $AlEt_3$ 、 $Al(i-Bu)_3$ 、 $AlPh_3$ 、 $ZnMe_2$ 、 $ZnEt_2$ 、 $ZnBu_2$ 、 $ZnPh_2$ 、 $CaEt_2$ 、 $CaPh_2$ 等が挙げられる。

【0017】(3) チタン化合物

チタン化合物は、二価、三価及び四価のチタンの化合物であり、それらを例示すると、四塩化チタン、四臭化チタン、トリクロロエトキシチタン、トリクロロブトキシチタン、ジクロロジエトキシチタン、ジクロロジブトキシチタン、ジクロロジフェノキシチタン、クロロトリエトキシチタン、クロロトリブトキシチタン、テトラブトキシチタン、三塩化チタン等を挙げることができる。これらの中でも、四塩化チタン、トリクロロエトキシチタン、ジクロロジブトキシチタン、ジクロロジフェノキシチタン等の四価のチタンハロゲン化合物が望ましく、特に四塩化チタンが望ましい。

【0018】(4) 電子供与性化合物

電子供与性化合物としては、カルボン酸類、カルボン酸無水物、カルボン酸エステル類、カルボン酸ハロゲン化合物、アルコール類、エーテル類、ケトン類、アミン類、アミド類、ニトリル類、アルデヒド類、アルコレート類、有機基と炭素もしくは酸素を介して結合した環、ヒ素およびアンチモン化合物、ホスホアミド類、チオエーテル類、チオエステル類、炭酸エステル等が挙げられる。これのうちカルボン酸類、カルボン酸無水物、カルボン酸エステル類、カルボン酸ハロゲン化合物、アルコール類、エーテル類が好ましく用いられる。

【0019】カルボン酸の具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、カプロン酸、ヒバリン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等の脂肪族モノカルボン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、酒石酸等の脂肪族オキシカルボン酸、シクロヘキサンモノカルボン酸、シクロヘキセンモノカルボン酸、シス-1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、シス-4-メチルシクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸等の脂環式カルボン酸、安息香酸、トルイル酸、アニス酸、p-第三級ブチル安息香酸、ナフトエ酸、ケイ皮酸等の芳香族モノカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、

メリット酸等の芳香族多価カルボン酸等が挙げられる。カルボン酸無水物としては、上記のカルボン酸類の酸無水物が使用し得る。

【0020】カルボン酸エステルとしては、上記のカルボン酸類のモノ又は多価エステルが使用することができる。その具体例として、ギ酸ブチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、ヒバリン酸プロピル、ヒバリン酸イソブチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジイソブチル、コハク酸ジエチル、コハク酸ジブチル、コハク酸ジイソブチル、グルタル酸ジエチル、グルタル酸ジブチル、グルタル酸ジイソブチル、アジピン酸ジイソブチル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジイソブチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジイソブチル、フマル酸モノメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジイソブチル、酒石酸ジエチル、酒石酸ジブチル、酒石酸ジイソブチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、p-トルイル酸メチル、p-第三級ブチル安息香酸エチル、p-アニス酸エチル、α-ナフトエ酸エチル、α-ナフトエ酸イソブチル、ケイ皮酸エチル、フタル酸モノメチル、フタル酸モノブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、フタル酸ジアリル、フタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジイソブチル、テレフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジブチル、ナフタル酸ジエチル、ナフタル酸ジブチル、トリメリット酸トリエチル、トリメリット酸トリブチル、ピロメリット酸テトラメチル、ピロメリット酸テトラエチル、ピロメリット酸テトラブチル等が挙げられる。

【0021】カルボン酸ハロゲン化合物としては、上記のカルボン酸類の酸ハロゲン化合物が使用することができる。その具体例として、酢酸クロリド、酢酸ブロミド、酢酸アイオダイド、プロピオン酸クロリド、酪酸クロリド、酪酸ブロミド、酪酸アイオダイド、ヒバリン酸クロリド、ヒバリン酸ブロミド、アクリル酸クロリド、アクリル酸ブロミド、アクリル酸アイオダイド、メタクリル酸クロリド、メタクリル酸ブロミド、メタクリル酸アイオダイド、クロトン酸クロリド、マロン酸クロリド、マロン酸ブロミド、コハク酸クロリド、コハク酸ブロミド、グルタル酸クロリド、グルタル酸ブロミド、アジピン酸クロリド、アジピン酸ブロミド、セバシン酸クロリド、セバシン酸ブロミド、マレイン酸クロリド、マレイン酸ブロミド、フマル酸クロリド、フマル酸ブロミド、酒石酸クロリド、酒石酸ブロミド、シクロヘキサンカルボン酸クロリド、シクロヘキサンカルボン酸ブロミド、1-シクロヘキセンカルボン酸クロリド、シス-4-メチルシクロヘキセンカルボン酸クロリド、シス-4-メチルシクロヘキセンカルボン酸ブロミド、塩化ベンゾイル、

7

臭化ベンゾイル、p-トルイル酸クロリド、p-トルイル酸ブロミド、p-アニス酸クロリド、p-アニス酸ブロミド、 α -ナフトエ酸クロリド、ケイ皮酸クロリド、ケイ皮酸ブロミド、フタル酸ジクロリド、フタル酸ジブロミド、イソフタル酸ジクロリド、イソフタル酸ジブロミド、テレフタル酸ジクロリド、ナフタル酸ジクロリドが挙げられる。又、アジピン酸モノメチルクロリド、マレイン酸モノエチルクロリド、マレイン酸モノメチルクロリド、フタル酸ブチルクロリドのようなジカルボン酸のモノアルキルハロゲン化物も使用し得る。

【0022】アルコール類は、一般式 ROH で表わされる。式においてRは炭素数1~12個のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アルアルキルである。その具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、アリールアルコール、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、イソプロピルフェノール、p-ターシャリーブチルフェノール、n-オクチルフェノール等である。エーテル類は、一般式 ROR' で表わされる。式においてR、R'は炭素数1~12個のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アルアルキルであり、RとR'は同じでも異ってもよい。その具体例としては、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジ-2-エチルヘキシルエーテル、ジアリルエーテル、エチルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ジフェニルエーテル、アニソール、エチルフェニルエーテル等である。

【0023】成分Aの調製法としては、①マグネシウム化合物(成分1)、チタン化合物(成分2)及び電子供与性化合物(成分3)をその順序に接触させる。②成分1と成分3を接触させた後、成分2を接触させる。③成分1、成分2及び成分3を同時に接触させる等の方法が採用し得る。又、成分2を用いて接触させる前にハロゲン含有化合物と接触させることもできる。

【0024】ハロゲン含有化合物としては、ハロゲン化炭化水素、ハロゲン含有アルコール、水素-珪素結合を有するハロゲン化珪素化合物、周期表第IIa族、IVa族、Va族元素のハロゲン化合物(以下、金属ハライドという。)等が挙げられる。

【0025】ハロゲン化炭化水素としては、炭素数1~12個の飽和又は不飽和の脂肪族、脂環式及び芳香族炭化水素のモノ及びポリハロゲン置換体である。それら化合物の具体的な例は、脂肪族化合物では、メチルクロライド、メチルブロマイド、メチルアイオダイド、メチレンクロライド、メチレンブロマイド、メチレンアイオダイド、クロロホルム、プロモホルム、ヨードホルム、四塩化炭素、四臭化炭素、四硫化炭素、エチルクロライ

8

ド、エチルブロマイド、エチルアイオダイド、1, 2-ジクロルエタン、1, 2-ジブロムエタン、1, 2-ジヨードエタン、メチルクロロホルム、メチルプロモホルム、メチルヨードホルム、1, 1, 2-トリクロルエチレン、1, 1, 2-トリブロモエチレン、1, 1, 2, 2-テトラクロルエチレン、ペンタクロルエタン、ヘキサクロルエタン、ヘキサプロモエタン、n-プロピルクロライド、1, 2-ジクロルプロパン、ヘキサクロルプロピレン、オクタクロルプロパン、デカプロモブタン、塩素化パラフィンが、脂環式化合物ではクロロシクロプロパン、テトラクロルシクロペンタン、ヘキサクロルシクロペンタジエン、ヘキサクロルシクロヘキサンが、芳香族化合物ではクロルベンゼン、プロモベンゼン、 α -ジクロルベンゼン、p-ジクロルベンゼン、ヘキサクロルベンゼン、ヘキサプロモベンゼン、ベンゾトリクロライド、p-クロロベンゾトリクロライド等が挙げられる。これらの化合物は、一種のみならず二種以上用いてもよい。

【0026】ハロゲン含有アルコールとしては、一分子中に一個又は二個以上の水酸基を有するモノ又は多価アルコール中の、水酸基以外の任意の一個又は二個以上の水素原子がハロゲン原子で置換された化合物を意味する。ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、弗素原子が挙げられるが、塩素原子が望ましい。

【0027】それら化合物を例示すると、2-クロルエタノール、1-クロル-2-プロパノール、3-クロル-1-プロパノール、1-クロル-2-メチル-2-プロパノール、4-クロル-1-ブタノール、5-クロル-1-ペンタノール、6-クロル-1-ヘキサノール、3-クロル-1, 2-プロパンジオール、2-クロルシクロヘキサノール、4-クロルベンズヒドロール、(m, o, p)-クロルベンジルアルコール、4-クロルカテコール、4-クロル-(m, o)-クレゾール、6-クロル-(m, o)-クレゾール、4-クロル-3, 5-ジメチルフェノール、クロルハイドロキノン、2-ベンジル-4-クロルフェノール、4-クロル-1-ナフトール、(m, o, p)-クロルフェノール、p-クロル- α -メチルベンジルアルコール、2-クロル-4-フェニルフェノール、6-クロルチモール、4-クロルレゾルシン、2-ブロムエタノール、3-ブロム-1-プロパノール、1-ブルム-2-プロパノール、1-ブロム-2-ブタノール、2-ブロム-p-クレゾール、1-ブロム-2-ナフトール、6-ブロム-2-ナフトール、(m, o, p)-ブロムフェノール、4-ブロムレゾルシン、(m, o, p)-フロロフェノール、p-イオドフェノール、2, 2-ジクロルエタノール、2, 3-ジクロル-1-プロパノール、1, 3-ジクロル-2-プロパノール、3-クロル-1-(α -クロルメチル)-1-プロパノール、2, 3-ジブロム-1-プロパノール、1, 3-ジブロム-2-プロパノール

9

ル、2, 4-ジブロムフェノール、2, 4-ジブロム-1-ナフトール: 2, 2, 2-トリクロルエタノール、1, 1, 1-トリクロル-2-プロパノール、 β , β , β -トリクロル-tert-ブタノール、2, 3, 4-トリクロルフェノール、2, 4, 5-トリクロルフェノール、2, 4, 6-トリクロルフェノール、2, 3, 5-トリブロム-2-ヒドロキシトルエン、2, 3, 5-トリブロム-4-ヒドロキシトルエン、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、 α , α , α -トリフルオロ-m-クレゾール、2, 4, 6-トリイオドフェノール: 2, 3, 4, 6-テトラクロルフェノール、テトラクロルヒドロキノ

【0028】水素-珪素結合を有するハロゲン化珪素化合物としては、 HSiCl_3 , H_2SiCl_2 , H_3SiCl , $\text{HCH}_2\text{SiCl}_2$, $\text{HC}_2\text{H}_4\text{SiCl}_2$, $\text{H}(\text{t-C}_4\text{H}_9)\text{SiCl}_2$, $\text{HC}_6\text{H}_5\text{SiCl}_2$, $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$, $\text{H}(\text{i-C}_4\text{H}_9)\text{SiCl}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{SiCl}$, $\text{H}_2(\text{n-C}_4\text{H}_9)\text{SiCl}$, $\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{SiCl}$, $\text{HSiCl}(\text{C}_6\text{H}_5)$; 等が挙げられる。

【0029】金属ハライドとしては、B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Biの塩化物、弗化物、臭化物、ヨウ化物が挙げられ、特に BCl_3 , BBr_3 , BI_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , GaCl_3 , GaBr_3 , InCl_3 , TlCl_3 , SiCl_4 , SnCl_4 , SbCl_5 , SbF_5 等が好適である。

【0030】成分1, 成分2及び成分3、更に必要に応じて接触させることのできるハロゲン含有化合物との接触は、不活性媒体の存在下、又は不存在下、混合攪拌するが、機械的に共粉砕することによりなされる。接触は40~150℃の加熱下で行うことができる。

【0031】不活性媒体としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の飽和脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン等の飽和脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が使用し得る。

【0032】本発明における成分Aの望ましい調製法は、特開昭63-264607号、同58-198503号、同62-146904号公報等に開示されている方法である。より詳細には、① (イ) 金属マグネシウム、(ロ) ハロゲン化炭化水素、(ハ) 一般式 $\text{X}_n\text{M}(\text{OR})_{3-n}$ の化合物 (前記のアルコキシ基含有化合物と同じ) を接触させることにより得られるマグネシウム含有固体を (ニ) ハロゲン含有アルコールと接触させ、次いで (ホ) 電子供与性化合物及び (ヘ) チタン化合物

10

と接触させる方法 (特開昭63-264607号公報)、② (イ) マグネシウムジアルコキシドと (ロ) 水素-珪素結合を有するハロゲン化珪素化合物を接触させた後、(ハ) ハロゲン化チタン化合物を接触させ、次いで (ニ) 電子供与性化合物と接触させ (必要に応じて更にハロゲン化チタン化合物と接触させる) る方法 (特開昭62-146904号公報)、③ (イ) マグネシウムジアルコキシドと (ロ) 水素-珪素結合を有するハロゲン化珪素化合物を接触させた後、(ハ) 電子供与性化合物と接触させ、次いで (ニ) チタン化合物と接触させる方法 (特開昭58-198503号公報) である。これらの内でも特に①の方法が最も望ましい。上記のようにして成分Aは調製されるが、成分Aは必要に応じて前記の不活性媒体で洗浄してもよく、更に乾燥してもよい。

【0033】又、成分Aは、更に有機アルミニウム化合物の存在下、オレフィンと接触させて成分A中に生成するオレフィンポリマーを含有させてもよい。有機アルミニウム化合物としては、本発明の触媒の成分である後記の有機金属化合物の中から選ばれる。

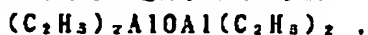
【0034】オレフィンとしては、エチレンの他プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン等の α -オレフィンが使用し得る。オレフィンとの接触は、前記の不活性媒体の存在下行うのが望ましい。接触は、通常100℃以下、望ましくは-10~+50℃の温度で行われる。成分A中に含有させるオレフィンポリマーの量は、成分A 1g当り通常0.1~100gである。

【0035】成分Aとオレフィンの接触は、有機アルミニウム化合物と共に電子供与性化合物を存在させてもよい。電子供与性化合物は、成分Aを調製させる際に用いられる化合物および Si-O-C 結合もしくは Si-N-C 結合を有する有機珪素化合物などの中から選択される。オレフィンと接触した成分Aは必要に応じて前記の不活性媒体で洗浄することができ、又更に乾燥することができる。

【0036】有機金属化合物

有機金属化合物 (以下成分Bという。) は、周期表第I族ないし第III族金属の有機化合物である。成分Bとしては、リチウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛及びアルミニウムの有機化合物が使用し得る。これらの中でも特に、有機アルミニウム化合物が好適である。用い得る有機アルミニウム化合物としては、一般式 $\text{R}_n\text{AlX}_{3-n}$ (但し、Rはアルキル基又はアリール基、Xはハロゲン原子、アルコキシ基又は水素原子を示し、nは1 \leq n \leq 3の範囲の任意の数である。) で示されるものであり、例えばトリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムモノハライド、モノアルキルアルミニウムジハライド、アルキルアルミニウムセスキハライド、ジアルキルアルミニウムモノアルコキシド及びジアルキルア

ルミニウムモノハイドライドなどの炭素数1ないし18個、好ましくは炭素数2ないし6個のアルキルアルミニウム化合物又はその混合物もしくは錯化合物が特に好ましい。具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジエチルアルミニウムアイオダイド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムモノハイドライド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、メチルアルミニウムジプロミド、エチルアルミニウムジプロミド、エチルアルミニウムジアイオダイド、イソブチルアルミニウムジクロリドなどのモノアルキルアルミニウムジハイドライド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどのアルキルアルミニウムセスキハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジプロピルアルミニウムエ



等を例示できる。

【0037】アルミニウム金属以外の金属の有機化合物としては、ジエチルマグネシウム、エチルマグネシウムクロリド、ジエチル亜鉛等の他 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_4H_9)_4$ 等の化合物が挙げられる。

【0038】有機珪素化合物

本発明の触媒の成分である有機珪素化合物（以下、成分Cという。）は、前記一般式で表わされる。該式において、 R^1 は炭素数3～10個の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基であるが、望ましくはアルキル基、アルケニル基等の脂肪族炭化水素基であり、特に望ましくはアルキル基である。なお、アルキル基にあたっては、分岐したアルキル基の場合に、好結果を示すことが多い。 R^2 は炭素数1～10個の脂肪族若しくは脂環式炭化水素基又は R^1 Oである。該炭化水素基としては、望ましくはシクロアルキル基、シクロアルケニル基、シクロアルカジエニル基等の脂環式炭化水素基である。 R^1 Oの R^1 は R^2 と同意義である。 R^3 はメチル基若しくはエチル基である。 x は1若しくは2、 y は0若しくは1、 z は2若しくは3であり、 $x+y+z=4$ である。

【0039】以下、成分Cの具体例を列挙する。なお、以下において、Me＝メチル、Et＝エチル、Pr＝プロピル、Bu＝ブチル、Amy＝アミル、Hex＝ヘキシル、Oct＝オクチル、Dec＝デシル、CyPe＝シクロペンチル、CyHe＝シクロヘキシル、CyPy

*トキシド、ジイソブチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムモノアルコキシド、ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライドが挙げられる。これらの中でも、トリアルキルアルミニウムが、特にトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウムが望ましい。又、これらトリアルキルアルミニウムは、その他の有機アルミニウム化合物、例えば、工業的に入手し易いジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムハイドライド又はこれらの混合物若しくは錯化合物等と併用することができる。又、酸素原子や窒素原子を介して2個以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物も使用可能である。そのような化合物としては、例えば

【化3】



＝シクロペンテニル、CyPt＝シクロペンタジエニル、CyHy＝シクロヘキセニル基をそれぞれ示す。なお、以下の具体例は、前記一般式において、 R^2 がメチル基の場合についてのみであり、エチル基の場合は省略した。それら具体例の R^2 のメチル基をエチル基に代えた化合物も、具体例として挙げるができる。

【0040】 $O(R^1O)_2Si(OR^2)_2$ の化合物
 $(n-PrO)_2Si(OMe)_2$ 、 $(i-PrO)_2Si(OMe)_2$ 、 $(t-BuO)_2Si(OMe)_2$ 、 $(s-BuO)_2Si(OMe)_2$ 、 $(n-BuO)_2Si(OMe)_2$ 、 $(i-BuO)_2Si(OMe)_2$ 、 $(t-AmyO)_2Si(OMe)_2$ 、 $(n-AmyO)_2Si(OMe)_2$ 、 $(n-HexO)_2Si(OMe)_2$ 、 $(n-OctO)_2Si(OMe)_2$ 、 $(n-DecO)_2Si(OMe)_2$ 、 $(CyPeO)_2Si(OMe)_2$ 、 $(CyHeO)_2Si(OMe)_2$ 、 $(CyPyO)_2Si(OMe)_2$ 、 $(CyPtO)_2Si(OMe)_2$ 、 $(CyHyO)_2Si(OMe)_2$ 。

$O(R^1O)(R^2O)Si(OR^3)_2$ の化合物

$(i-PrO)(n-BuO)Si(OMe)_2$ 、 $(n-PrO)(t-BuO)Si(OMe)_2$ 、 $(t-BuO)(n-BuO)Si(OMe)_2$ 、 $(s-BuO)(i-BuO)Si(OMe)_2$ 、 $(t-AmyO)(n-PrO)Si(OMe)_2$ 、 $(n-AmyO)(i-PrO)Si(OMe)_2$ 、 $(n-BuO)$

13

(t-AmyO) Si (OMe)₂, (s-BuO)
 (s-AmyO) Si (OMe)₂, (i-BuO)
 (n-AmyO) Si (OMe)₂, (t-AmyO)
 (n-AmyO) Si (OMe)₂, (t-AmyO)
 (n-HexO) Si (OMe)₂, (CyPeO)
 (n-Pro) Si (OMe)₂, (CyPeO) (i-
 Pro) Si (OMe)₂, (CyPeO) (n-B
 uO) Si (OMe)₂, (CyPeO) (i-Bu
 O) Si (OMe)₂, (CyPeO) (s-BuO)
 Si (OMe)₂, (CyPeO) (t-BuO) Si
 (OMe)₂, (CyPeO) (n-AmyO) Si
 (OMe)₂, (CyPeO) (t-AmyO) Si
 (OMe)₂, (CyPeO) (n-HexO) Si
 (OMe)₂, (CyPeO) (n-OctO) Si
 (OMe)₂, (CyHeO) (n-Pro) Si (O
 Me)₂, (CyHeO) (i-Pro) Si (OMe)
 e)₂, (CyHeO) (n-BuO) Si (OMe)
 e)₂, (CyHeO) (i-BuO) Si (OMe)₂,
 (CyHeO) (s-BuO) Si (OMe)₂, (C
 yHeO) (t-BuO) Si (OMe)₂, (CyH
 eO) (n-AmyO) Si (OMe)₂, (CyHe
 O) (t-AmyO) Si (OMe)₂, (CyHe
 O) (n-HexO) Si (OMe)₂, (CyHe
 O) (n-OctO) Si (OMe)₂, (CyPy
 O) (n-Pro) Si (OMe)₂, (CyPyO)
 (i-Pro) Si (OMe)₂, (CyPyO) (n
 -BuO) Si (OMe)₂, (CyPyO) (i-B
 uO) Si (OMe)₂, (CyPyO) (s-Bu
 O) Si (OMe)₂, (CyPyO) (t-BuO)
 Si (OMe)₂, (CyPyO) (n-AmyO) S
 i (OMe)₂, (CyPyO) (t-AmyO) Si
 (OMe)₂, (CyPyO) (n-HexO) Si
 (OMe)₂, (CyPyO) (n-OctO) Si
 (OMe)₂, (CyPtO) (n-Pro) Si (O
 Me)₂, (CyPtO) (i-Pro) Si (OMe)
 e)₂, (CyPtO) (n-BuO) Si (OMe)
 e)₂, (CyPyO) (i-BuO) Si (OMe)₂,
 (CyPtO) (s-BuO) Si (OMe)₂, (C
 yPtO) (t-BuO) Si (OMe)₂, (CyP
 tO) (n-AmyO) Si (OMe)₂, (CyPt
 O) (t-AmyO) Si (OMe)₂, (CyPt
 O) (n-HexO) Si (OMe)₂, (CyPt
 O) (n-OctO) Si (OMe)₂, (CyHy
 O) (n-Pro) Si (OMe)₂, (CyHyO)
 (i-Pro) Si (OMe)₂, (CyHyO) (n
 -BuO) Si (OMe)₂, (CyHyO) (i-B
 uO) Si (OMe)₂, (CyHyO) (s-Bu
 O) Si (OMe)₂, (CyHyO) (r-BuO)
 Si (OMe)₂, (CyHyO) (n-AmyO) S
 i (OMe)₂, (CyHyO) (t-AmyO) Si

14

(OMe)₂, (CyHyO) (n-HexO) Si
 (OMe)₂, (CyHyO) (n-Oct) Si (O
 Me)₂.

【0041】O (R¹ O) R² Si (OR³)₂ の化合
 物

(i-Pro) MeSi (OMe)₂, (i-Pro)
 n-PrSi (OMe)₂, (n-Pro) t-Amy
 Si (OMe)₂, (i-Pro) n-HexSi (O
 Me)₂, (n-BuO) MeSi (OMe)₂, (t
 -BuO) MeSi (OMe)₂, (s-BuO) Et
 Si (OMe)₂, (i-BuO) i-PrSi (OMe)
 e)₂, (t-BuO) t-BuSi (OMe)₂,
 (n-BuO) s-BuSi (OMe)₂, (t-Bu
 O) n-AmySi (OMe)₂, (n-AmyO) i
 -PrSi (OMe)₂, (t-AmyO) t-BuS
 i (OMe)₂, (t-AmyO) t-AmySi (O
 Me)₂, (t-AmyO) MeSi (OMe)₂,
 (n-AmyO) EtSi (OMe)₂, (n-Hex
 O) MeSi (OMe)₂, (n-HexO) EtSi
 (OMe)₂, (n-HexO) i-PrSi (OMe)
 e)₂, (n-HexO) t-BuSi (OMe)₂,
 (n-HexO) n-HexSi (OMe)₂, (n-
 HexO) n-OctSi (OMe)₂, (n-Oct
 O) MeSi (OMe)₂, (n-OctO) n-oc
 tSi (OMe)₂, (i-Pro) CyPeSi (O
 Me)₂, (n-Pro) CyPeSi (OMe)₂,
 (n-BuO) CyPeSi (OMe)₂, (i-Bu
 O) CyPeSi (OMe)₂, (s-BuO) CyP
 eSi (OMe)₂, (t-BuO) CyPeSi (O
 Me)₂, (n-AmyO) CyPeSi (OMe)
 e)₂, (t-AmyO) CyPeSi (OMe)₂,
 (n-HexO) CyPeSi (OMe)₂, (n-o
 ct) CyPeSi (OMe)₂, (i-Pro) Cy
 HeSi (OMe)₂, (n-Pro) CyHeSi
 (OMe)₂, (n-BuO) CyHeSi (OMe)
 e)₂, (i-BuO) CyHeSi (OMe)₂, (s-
 BuO) CyHeSi (OMe)₂, (t-BuO) C
 yHeSi (OMe)₂, (n-AmyO) CyHeS
 i (OMe)₂, (t-AmyO) CyHeSi (OMe)
 e)₂, (n-HexO) CyHeSi (OMe)₂,
 (n-Oct) CyHeSi (OMe)₂, (n-Pr
 O) CyPySi (OMe)₂, (i-Pro) CyP
 ySi (OMe)₂, (n-BuO) CyPySi (O
 Me)₂, (i-BuO) CyPySi (OMe)₂,
 (s-BuO) CyPySi (OMe)₂, (t-Bu
 O) CyPySi (OMe)₂, (n-AmyO) Cy
 PySi (OMe)₂, (t-AmyO) CyPySi
 (OMe)₂, (n-HexO) CyPySi (OMe)
 e)₂, (n-Oct) CyPySi (OMe)₂,
 (n-Pro) CyPtSi (OMe)₂, (i-Pr

15

O) CyPtSi (OMe)₂, (n-BuO) CyPtSi (OMe)₂, (i-BuO) CyPtSi (OMe)₂, (s-BuO) CyPtSi (OMe)₂, (t-BuO) CyPtSi (OMe)₂, (n-AmyO) CyPtSi (OMe)₂, (t-AmyO) CyPtSi (OMe)₂, (n-HexO) CyPtSi (OMe)₂, (n-Oct) CyPtSi (OMe)₂, n-PrO) CyHySi (OMe)₂, (i-PrO) CyHySi (OMe)₂, (n-BuO) CyHySi (OMe)₂, (i-PrO) CyHySi (OMe)₂, (s-BuO) CyHySi (OMe)₂, (t-BuO) CyHySi (OMe)₂, (n-AmyO) CyHySi (OMe)₂, (t-AmyO) CyHySi (OMe)₂, (n-HexO) CyHySi (OMe)₂, (n-OctO) CyHySi (OMe)₂, (CyPeO) MeSi (OMe)₂, (CyPeO) EtSi (OMe)₂, (CyPeO) n-PrSi (OMe)₂, (CyPeO) i-PrSi (OMe)₂, (CyPeO) n-BuSi (OMe)₂, (CyPeO) i-BuSi (OMe)₂, (CyPeO) s-BuSi (OMe)₂, (CyPeO) t-BuSi (OMe)₂, (CyPeO) n-AmySi (OMe)₂, (CyPeO) t-AmySi (OMe)₂, (CyPeO) n-HexSi (OMe)₂, (CyPeO) n-OctSi (OMe)₂, (CyHeO) MeSi (OMe)₂, (CyHeO) EtSi (OMe)₂, (CyHeO) n-PrSi (OMe)₂, (CyHeO) i-PrSi (OMe)₂, (CyHeO) n-BuSi (OMe)₂, (CyHeO) i-BuSi (OMe)₂, (CyHeO) s-BuSi (OMe)₂, (CyHeO) t-BuSi (OMe)₂, (CyHeO) n-AmySi (OMe)₂, (CyHeO) t-AmySi (OMe)₂, (CyHeO) n-HexSi (OMe)₂, (CyHeO) n-OctSi (OMe)₂, (CyPyO) MeSi (OMe)₂, (CyPyO) EtSi (OMe)₂, (CyPyO) n-PrSi (OMe)₂, (CyPyO) i-PrSi (OMe)₂, (CyPyO) n-BuSi (OMe)₂, (CyPyO) i-BuSi (OMe)₂, (CyPyO) s-BuSi (OMe)₂, (CyPyO) t-BuSi (OMe)₂, (CyPyO) n-AmySi (OMe)₂, (CyPyO) t-AmySi (OMe)₂, (CyPyO) n-HexSi (OMe)₂, (CyPyO) n-OctSi (OMe)₂, (CyPtO) MeSi (OMe)₂, (CyPtO) EtSi (OMe)₂, (CyPtO) n-PrSi (OMe)₂, (CyPtO) i-PrSi (OMe)₂, (CyPtO) n-BuSi (OMe)₂, (CyPtO) i-BuSi (OMe)₂, (CyPtO) s-BuSi (OMe)₂, (CyPt

16

O) t-BuSi (OMe)₂, (CyPtO) n-AmySi (OMe)₂, (CyPtO) t-AmySi (OMe)₂, (CyPtO) n-HexSi (OMe)₂, (CyPtO) n-OctSi (OMe)₂, (CyHyO) MeSi (OMe)₂, (CyHyO) EtSi (OMe)₂, (CyHyO) n-PrSi (OMe)₂, (CyHyO) i-PrSi (OMe)₂, (CyHyO) n-BuSi (OMe)₂, (CyHyO) i-BuSi (OMe)₂, (CyHyO) s-BuSi (OMe)₂, (CyHyO) t-BuSi (OMe)₂, (CyHyO) n-AmySi (OMe)₂, (CyHyO) t-AmySi (OMe)₂, (CyHyO) n-HexSi (OMe)₂, (CyHyO) n-OctSi (OMe)₂, (CyPeO) CyPeSi (OMe)₂, (CyPeO) CyHeSi (OMe)₂, (CyPeO) CyPySi (OMe)₂, (CyPeO) CyPtSi (OMe)₂, (CyPeO) CyHySi (OMe)₂, (CyHeO) CyPeSi (OMe)₂, (CyHeO) CyHeSi (OMe)₂, (CyHeO) CyPySi (OMe)₂, (CyHeO) CyPtSi (OMe)₂, (CyHeO) CyHySi (OMe)₂, (CyPyO) CyPeSi (OMe)₂, (CyPyO) CyHeSi (OMe)₂, (CyPyO) CyPySi (OMe)₂, (CyPyO) CyPtSi (OMe)₂, (CyPyO) CyHySi (OMe)₂, (CyPtO) CyPeSi (OMe)₂, (CyPtO) CyHeSi (OMe)₂, (CyPtO) CyPySi (OMe)₂, (CyPtO) CyPtSi (OMe)₂, (CyPtO) CyHySi (OMe)₂, (CyHyO) CyPeSi (OMe)₂, (CyHyO) CyHeSi (OMe)₂, (CyHyO) CyPySi (OMe)₂, (CyHyO) CyPtSi (OMe)₂, (CyHyO) CyHySi (OMe)₂.

【0042】O(R¹O)Si(OR²)₂の化合物
(i-PrO)Si(OMe)₂, (n-BuO)Si(OMe)₂, (s-BuO)Si(OMe)₂, (i-BuO)Si(OMe)₂, (t-BuO)Si(OMe)₂, (t-AmyO)Si(OMe)₂, (n-AmyO)Si(OMe)₂, (n-HexO)Si(OMe)₂, (n-OctO)Si(OMe)₂, (n-DecO)Si(OMe)₂, (CyPeO)Si(OMe)₂, (CyHeO)Si(OMe)₂, (CyPyO)Si(OMe)₂, (CyPtO)Si(OMe)₂, (CyHyO)Si(OMe)₂.

【0043】本発明の触媒は、成分A、成分B及び成分Cからなるが、それらの構成割合は、成分Bが成分A中のチタン1グラム原子当り1~2, 000グラムモル、望ましくは20~500グラムモル、成分Cが成分B1モルに対して0.001~10モル、望ましくは0.0

1~1.0モルとなるように用いられる。

【0044】プロピレンの多段階重合

プロピレンの多段階重合は、前記の重合触媒の存在下、2段階以上の多段階でプロピレンの重合反応を行うものである。各段階においては、そこで得られるポリプロピレン成分の分子量を各々違えられるが、最も高分子量の成分を生成する段階におけるポリプロピレン成分の分子量をメルトフローレート（MFR）を尺度として、0.0001g/10分~10g/10分未満、望ましくは0.001~5g/10分、最も低分子量の成分を生成する段階におけるポリプロピレン成分のそれと同じく10g/10分~1000g/10分、望ましくは50~500g/10分の範囲とすることが肝要である。各段階で得られるポリプロピレン成分の分子量は、最終的に得られるポリプロピレンの使用目的に応じ、上記の範囲内で適宜設定でき、その調節は、通常水素若しくは他の公知の分子量調節剤の使用量を変えることにより行われる。

【0045】重合反応は、気相、液相のいずれでもよく、液相で重合させる場合は、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ヘキサン、ヘブタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の不活性化炭化水素中及び液状モノマー中で行うことができる。重合温度は、通常-80℃~+150℃、好ましくは40~120℃の範囲である。重合圧力は、例えば1~60気圧でよい。各段階における重合条件は、上記の範囲内で任意に設定できることは言うまでもない。

【0046】多段階重合は、重合触媒、ポリプロピレン及びその他を含む前段の反応生成物の存在下、次段のプロピレンの重合反応を連続して行う直列方式、各段階で個別にプロピレンの重合反応を行なわせ、各段階で得られる反応生成物を合体させる並列方式のいずれでもよい。勿論、必要に応じ直列方式と並列方式を組み合わせることも任意である。又、各段階の重合割合は、最終ポリプロピレンの使用目的に応じ任意に選択することができる。更に、プロピレンの重合反応時に、各段階で得られるポリプロピレンの高結晶性を損なわない程度の少量のエチレンや1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等の α -オレフィンが存在させることも可能である。

【0047】このようにして得られたポリプロピレンは、通常1~700g/10分のMFRを有するが、そのMFRを5~400g/10分にするのが好ましくは、10~200g/10分とするのが特に好ましい。

【0048】

【実施例】本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。なお、例におけるパーセント（%）は特に断らない限り重量による。ポリマーの物性測定は、該ポリマー粉末に、BHT（2,6-ジターシャリーブチル-4

-メチルフェノール）を0.18重量%、DSTDP（ジステリアルチオジプロピオネート）を0.08重量%、IRGANOX1010（テトラキス-（メチレンジ-（3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシヒドローシナメート）メタン））を0.04重量%、カルシウムステアレート0.06重量%それぞれ添加し、熔融混練によりペレットとした後、射出成形により試験片を作成して行った。曲げ弾性率：JIS K 7203-1982に準拠。又、ポリマーのMFRはASTM D-1238に従って測定した。

【0049】実施例1

成分Aの調製

還流冷却器をつけた1リットルの反応容器に、窒素ガス雰囲気下で、チップ状の金属マグネシウム（純度99.5%、平均粒径1.6mm）8.3g及びn-ヘキサン250mlを入れ、68℃で1時間攪拌後、金属マグネシウムを取出し、65℃で減圧乾燥するという方法で予備活性化した金属マグネシウムを得た。次に、この金属マグネシウムに、n-ブチルエーテル140ml及びn-ブチルマグネシウムクロリドのn-ブチルエーテル溶液（1.75モル/l）を0.5ml加えた懸濁液を55℃に保ち、更にn-ブチルエーテル50mlにn-ブチルクロライド38.5mlを溶解した溶液を50分間で滴下した。攪拌下70℃で4時間反応を行った後、反応液を25℃に保持した。次いで、この反応液にHC（OC₂H₅）55.7mlを1時間で滴下した。滴下終了後、60℃で15分間反応を行ない、反応生成物をn-ヘキサン各300mlで6回洗浄し、室温で1時間減圧乾燥し、マグネシウムを19.0%、塩素を28.9%を含むマグネシウム含有固体31.6gを回収した。還流冷却器、攪拌機及び滴下ロートを取付けた300mlの反応容器に、窒素ガス雰囲気下マグネシウム含有固体6.3g及びn-ヘブタン50mlを入れ懸濁液とし、室温で攪拌しながら2,2,2-トリクロロエタノール20ml（0.02ミリモル）とn-ヘブタン11mlの混合溶液を滴下ロートから30分間で滴下し、更に80℃で1時間攪拌した。得られた固体をろ過し、室温のn-ヘキサン各100mlで4回洗浄し、更にトルエン各100mlで2回洗浄して固体成分を得た。上記の固体成分にトルエン40mlを加え、更に四塩化チタン/トルエンの体積比が3/2になるように四塩化チタンを加えて90℃に昇温した。攪拌下、フタル酸ジ-n-ブチル2mlとトルエン5mlの混合溶液を5分間で滴下した後、120℃で2時間攪拌した。得られた固体状物質を90℃でろ別し、トルエン各100mlで2回、90℃で洗浄した。更に、新たに四塩化チタン/トルエンの体積比が3/2になるように四塩化チタンを加え、120℃で2時間攪拌した。得られた固体物質を110℃でろ別し、室温の各100mlのn-ヘキサンにて7回洗浄して成分A 5.5gを得た。

【0050】プロピレンの重合

充分に窒素置換した5リットルのオートクレーブに、窒素雰囲気下で上記で得られた成分A 22.2mg、*n*-ヘプタン1リットル中に0.2モルのトリエチルアルミニウムを含む溶液6ml、及び*n*-ヘプタン1リットル中に0.04モルのジイソプロポキシジメトキシシランを含む溶液6mlを混合し、5分間保持したものを入れた。第1段重合では液体プロピレン3リットルを圧入した後、オートクレーブ内部温度を70℃にして1時間重合を行った。オートクレーブ内液相よりサンプルを一部採取した後、引き続きオートクレーブ内部温度を70℃に維持したままで水を12リットル添加して、第2段重合を開始し、35分間重合した。重合終了後、水素及び未反応のプロピレンをバージしてオートクレーブ内のポリマーを取り出し、MFR 14.3g/10分のポリマー584.4gが得られた。なお、第1段重合終了時に採

*取したサンプル中のポリマー重量は、20.1gであり、そのMFRは0.2g/10分であった。次にポリマーの化学分析を行い、第1段及び第2段の触媒単位重量当たりの重合体の収量を求め、この値から第1段と第2段の重合量比率を求めた。第2段で生成したポリマーのMFRは、第1段と最終的に得られたポリマーの前記のMFR及び第1段と第2段の重合量比率から算出した。表1に、重合活性（ポリマーkg/g・成分A・時間）及び得られたポリマーの曲げ弾性率を示した。

【0051】実施例2～5、比較例1～3

ジイソプロポキシジメトキシシランの代りに、表1に示す有機珪素化合物を用い、かつ水素の使用量を変えた以外は、実施例1と同様にしてプロピレンを2段で重合し、それらの結果を表1に示した。

【表1】

例	有機珪素化合物	第1段		第2段	最終ポリマー	重合活性	曲げ弾性率
		MFR	重合割合	MFR	MFR	(kg/g・成分A・hr)	(kg/cm ²)
		(g/10分)	(%)	(g/10分)	(g/10分)		
実施例1	(<i>i</i> -Pr) ₃ Si(OMe) ₃	0.2	32	107	14.3	17.2	13,300
" 2	(<i>t</i> -BuO) ₃ Si(OMe) ₃	0.8	45	228	17.9	20.6	14,200
" 3	(<i>t</i> -BuO) ₂ <i>t</i> -BuSi(OMe) ₃	0.7	54	548	15.0	18.3	13,600
" 4	(<i>t</i> -BuO) ₃ Si(OMe) ₃	1.2	36	87.6	18.7	13.0	14,000
" 5	(CyHeO) ₃ Si(OMe) ₃	0.09	27	98.8	14.7	13.5	13,700
比較例1	Si(OMe) ₄	0.6	36	83.3	14.1	11.0	12,100
" 2	Me ₃ Si(OMe) ₃	0.1	32	187	18.8	13.4	10,400
" 3	C ₆ H ₅ Si(OMe) ₃	1.1	49	207	15.9	13.1	12,600

【0052】

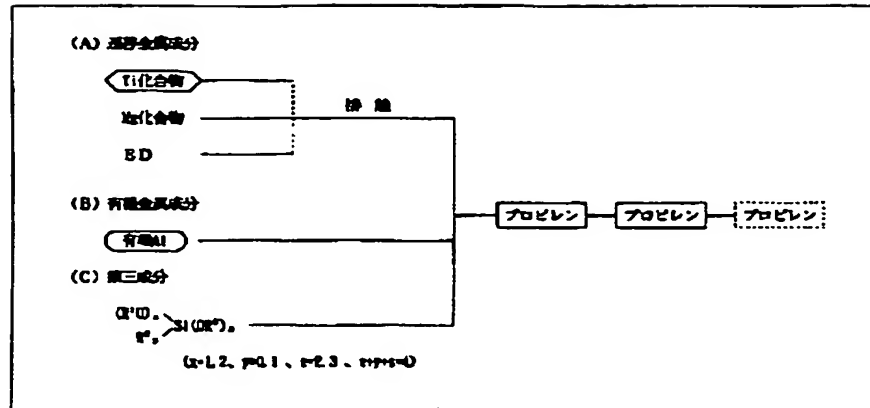
【発明の効果】プロピレンの単独多段重合により加工性のよいポリプロピレンを得るに際して、後段でも触媒の失活を著しく低減することができしかも高剛性のポリ

プロピレンを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の方法を示すフローチャート図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 今西 邦彦
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 庵 敬之
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内

(72)発明者 青木 倫子
埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1
号 東燃株式会社総合研究所内